

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP63179957
Publication date: 1988-07-23
Inventor: YOKOIKAWA TAKUMI; IWAMOTO MASATOSHI;
KISHIMOTO AKIHIKO
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: C08L25/12; C08L55/02; C08L77/00; C08L25/00;
C08L55/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L25/12;
C08L55/02; C08L77/00
- european:
Application number: JP19870012855 19870122
Priority number(s): JP19870012855 19870122

Report a data error here

Abstract of JP63179957

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition having impact resistance, molding and processing properties and chemical resistance, by blending ABS resin with a polyamide resin and a specific modified vinyl polymer. **CONSTITUTION:** A resin composition consisting of (A) 10-84pts.wt. ABS resin consisting of preferably 5-85pts.wt. diene rubber, 8-50pts.wt. vinyl cyanide, 10-90pts.wt. aromatic vinyl and, if necessary, another copolymerizable monomer, (B) 15-89pts.wt. polyamide resin, preferably nylon 6 or nylon 66 and (C) 1-70pts.wt. modified vinyl polymer obtained by copolymerizing an aromatic vinyl (preferably styrene or alpha-styrene) with a vinyl cyanide (preferably acrylonitrile), an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid [e.g. (meth)acrylic acid] and, if necessary, another copolymerizable monomer having 100pts.wt. in sum of the components A, B and C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-179957

⑬ Int. Cl.⁴C 08 L 55/02
25/12
55/02
77/00

識別記号

LME
LDY
LMF
LQS

庁内整理番号

A-6681-4J
7445-4J
B-6681-4J
6561-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-12855

⑯ 出 願 昭62(1987)1月22日

⑰ 発 明 者 横 井 川 琢 未 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発 明 者 岩 元 正 聡 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 岸 本 彰 彦 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

A B S樹脂(A) 10~84重量部とポリアミド樹脂(B) 15~89重量部と芳香族ビニル、シアン化ビニルおよび α 、 β -不飽和カルボン酸からなる変性ビニル系重合体(C) 1~70重量部からなり、かつ、(A)、(B)および(C)の合計量が100重量部である熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は耐衝撃性および成形加工性および耐薬品性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂(A B S樹脂)は優れた耐衝撃性、成形加工性を有し、汎用熱可塑性樹脂として広く使用されている。しかし、耐薬品性や耐摩耗性が十分

ではなく、苛酷な条件下では使用が制限されている。

また、ポリアミド樹脂は耐薬品性、耐摩耗性に優れており、エンジニアリングプラスチックとして広く使用されているが、耐衝撃性に劣るという欠点がある。

ポリアミドの耐衝撃性などを改良するためにA B S樹脂とのブレンドが提案されている(特公昭38-23476号公報)。

また α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物や不飽和カルボンアミドを他の単量体と共にゴム状重合体にグラフト共重合してなるグラフト共重合体とポリアミド樹脂とのブレンドも提案されている。

(特開昭56-112957号公報、特開昭58-93745号公報)。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、A B S樹脂とポリアミド樹脂との単なるブレンドでは相溶性が悪く、機械的物性も著しく低い。また、ポリアミド樹脂のアミド基と反応性のある官能基を有する単量体を他の単量

体と共にゴム状重合体にグラフト共重合した前記グラフト共重合体とポリアミド樹脂のブレンドの場合、ポリアミド樹脂との相溶性は改善できるが、耐衝撃性は不十分なものしか得られておらず、また熔融粘度が高く成形加工性に劣っていた。

本発明の課題はABS樹脂の成形加工性を損なうことなく、ポリアミド樹脂の耐薬品性も合せ持ち、かつABS樹脂以上の耐衝撃性を持つ樹脂組成物を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明者らの検討によればABS樹脂とポリアミド樹脂および特定の単量体混合物を共重合してなる共重合体からなる組成物が本発明の課題を解決することを見出した。

すなわち、本発明はABS樹脂(A) 10～84重量部とポリアミド樹脂(B) 15～89重量部と芳香族ビニル、シアン化ビニルおよび α 、 β -不飽和カルボン酸からなる変性ビニル系共重合体(C) 1～70重量部からなり、かつ、(A)、(B) および(C) の合計量が 100重量部である熱可塑性樹脂組成物を提

供するものである。

本発明の特徴は芳香族ビニルとシアン化ビニルおよび α 、 β -不飽和カルボン酸を必須とする共重合体である変性ビニル系共重合体(C) (以下共重合体(C)と記述する) を含有することにある。共重合体(C) を添加することにより、ABS樹脂とポリアミド樹脂の混和性が改良され、かつ組成物の熔融粘度の上昇もなく成形加工性は良好であり、耐衝撃性もまた十分に高いという結果が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明で用いるABS樹脂(A) とは、ジエン系ゴム(イ)、シアン化ビニル単量体(ロ)、芳香族ビニル単量体(ハ) および必要に応じて他の共重合しうる単量体(ニ) からなり、かつ該単量体の全量がジエン系ゴム(イ) にグラフト共重合したグラフト共重合体または該単量体の一部がジエン系ゴム(イ) にグラフト共重合したグラフト共重合体と残りの単量体が共重合した共重合体との樹脂組成物である。

— 3 —

本発明で用いるジエン系ゴム(イ) としては、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリイソプレンゴムなどを挙げることができる。これらは一種または二種以上併用することができる。

本発明ではポリブタジエンおよび/またはスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが好ましく用いられる。

シアン化ビニル(ロ) としてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを挙げることができるがなかでもアクリロニトリルが好ましい。

芳香族ビニル(ハ) とし、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどを挙げることができる。中でもスチレンおよび/または α -メチルスチレンが好ましく用いられる。

共重合可能な他の単量体(ニ) として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなど

— 4 —

の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物類、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類などを挙げることができる。

ABS樹脂(A) の組成比においては、特に制限はないが、ABS樹脂 100重量部に対して、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形加工性、耐衝撃性の点からジエン系ゴム(イ) 5～85重量部が好ましく、さらに好ましくは15～75重量部が好ましい。また、同様にシアン化ビニル(ロ) については5～50重量部が好ましく、特に7～45重量部、さらに8～40重量部が好ましい。芳香族ビニル(ハ) については、10～90重量部が好ましく、13～83重量部が特に好ましく、さらに17～77重量部の範囲で好ましく用いることができる。

また、熱可塑性樹脂組成物中のジエン系ゴム(イ) の含有量が1～60重量%の範囲であることが好ましく、特に3～55重量%、さらに5～50重

— 5 —

— 428 —

— 6 —

量%の範囲であることが好ましい。

A B S樹脂(A)の製造法に関しては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の方法が用いられる。また、別々に(グラフト)共重合した樹脂をブレンドすることによって上記の組成物を得ることも可能である。

本発明で用いるポリアミド樹脂(B)とは、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ドデカラクタムなどのラクタム類の開環重合によって得られるポリアミド、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、

12-アミノドデカン酸などのアミノ酸から導かれるポリアミド、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-および1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタおよびパラキシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族ジアミンとアジピン酸、スベリン

酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-および1,4-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ダイマー酸などの脂肪族、脂環族、芳香族ジカルボン酸とから導かれるポリアミド樹脂およびこれらの共重合ポリアミド樹脂、混合ポリアミド樹脂である。これらのうち通常はポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンジアジバミド(ナイロン66)およびこれらを主成分とする共重合ポリアミド樹脂が有用である。

ポリアミド樹脂の重合方法は通常公知の熔融重合、固相重合およびこれらを組合わせた方法を採用することができる。またポリアミド樹脂の重合度は特に制限なく、相対粘度(ポリマ1gを98%濃硫酸100mlに溶解し、25℃で測定)が2.0~5.0の範囲内にあるポリアミド樹脂を目的に応じて任意に選択できる。

A B S樹脂(A)との相溶性およびコストの面からナイロン6、ナイロン66が好ましく用いられる。

— 7 —

本発明で用いる共重合体(C)とは芳香族ビニル(イ)とシアン化ビニル(ロ)と α 、 β -不飽和カルボン酸(ハ)からなる単量体混合物を共重合してなる共重合体である。

芳香族ビニル(イ)として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどを挙げることができる。なかでもスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。シアン化ビニル(ロ)としてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。なかでもアクリロニトリルが好ましい。 α 、 β -不飽和カルボン酸(ハ)としてはアクリル酸、メタクリル酸などが挙げられ、これらは2種以上併用することもできる。

共重合体(C)の製造方法に関しては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の方法が用いられる。(イ)、(ロ)、(ハ)の仕込み方法に関しても特に制限はなく、初期に一括仕込みしても

— 8 —

よく、また共重合体の組成分布の生成を防止するために仕込み単量体の一部または全部を連続仕込みまたは分割仕込みしながら重合してもよい。

また(イ)、(ロ)、(ハ)の単量体100重量部に対して共重合可能な他の単量体0~70重量部を共重合することも可能である。

共重合可能な他の単量体として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物類、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類などが挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物においてA B S樹脂(A)、ポリアミド樹脂(B)および共重合体(C)の配合割合は(A)が10~84重量部、好ましくは12~80重量部、特に好ましくは14~75重量部、(B)が15~89重量部、好ましくは18~86重量部、特に

好ましくは20〜81重量部であり、(C)が1〜70重量部、好ましくは2〜65重量部、特に好ましくは5〜60重量部で、かつ(A)、(B)および(C)の合計量が100重量部となる割合である。(A)が10重量部未満、(B)が89重量部を越えた場合、(C)が1重量部未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性に劣り、(A)が84重量部を越えた場合、(B)が15重量部未満では耐薬品性に劣り、(C)が70重量部を越えると成形加工性に劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物中の α 、 β -不飽和カルボン酸の含有量は特に制限はないが、ABS樹脂とポリアミド樹脂の混和性、得られる樹脂組成物の成形加工性の点から0.07〜10重量部となるように共重合体(C)の α 、 β -不飽和カルボン酸の量および樹脂組成物中の共重合体(C)の配合量を選ぶのが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、通常公知の方法を採用することができる。すなわちABS樹脂(A)、ポリア

ミド樹脂(B)および共重合体(C)をペレット、粉末、細片状態などで、高速攪拌機などを用いて均一混合した後、十分な混練能力のある一軸または多軸の押出機で熔融混練する方法およびバンバリーミキサーやゴムロール機を用いて熔融混練する方法など、種々の方法を採用することができる。また、ABS樹脂(A)とポリアミド樹脂(B)、ポリアミド樹脂(B)と共重合体(C)、ABS樹脂(A)と共重合体(C)などを予め予備混練しておき、後に所定の配合比に調節して混練する方法も可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物はABS樹脂(A)、ポリアミド樹脂(B)および共重合体(C)の他に必要に応じて、ポリスチレン(PS)、スチレン/アクリロニトリル共重合体(SAN)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/スチレン/アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/メタクリル酸メ

— 11 —

チル/アクリロニトリル共重合体、 p -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ N -フェニルマレイミド共重合体などのビニル系重合体、メタクリル酸樹脂-ブタジエン-スチレン三元共重合体(MBS)樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなど熱可塑性樹脂を適宜混合したり、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体およびエチレン/アクリル酸ブチル共重合体などのポリオレフィン系ゴムを適宜混合することによって、さらに望ましい物性、特性に調節することも可能である。また目的に応じて顔料や染料、ガラス繊維、金属繊維、金属フレーク、炭素繊維などの補強材や充填材、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、

— 12 —

光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤および難燃剤などを添加することができる。

<実施例>

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明する。耐衝撃性の評価として1/2"アイゾット衝撃強さをASTM D256-56に従って測定した。成形加工性の評価として熔融粘度を高化式フローテスターにより樹脂温度250〜280℃で測定した。耐薬品性は射出成形した角板をメタノールおよびガソリンに23℃で24時間浸漬して角板表面を目視で観察した。

なお、以下の部数および%はそれぞれ重量部および重量%を表わす。

参考例1(発明)

次の処方により、ABS樹脂A-1とA-3およびブタジエン共重合体A-4を製造した。

A-1: ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.25 μ 、ゲル含率80%)60部(固形分換算)の存在下でスチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物40部を乳化重合した。

— 13 —

— 430 —

— 14 —

得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体(A-1)を調製した。

A-2: A-1で使用したポリブタジエンラテックス40部(固形分換算)の存在下でメタクリル酸メチル15%、スチレン65%、アクリロニトリル20%からなる単量体混合物60部を乳化重合した後、A-1と同様にしてパウダー状のグラフト共重合体(A-2)を調製した。

A-3: ポリブタジエンゴム("ジエン"MF35A旭化成(株)製)20部をスチレン70部とアクリロニトリル10部に溶解した後、塊状重合して、グラフト共重合体(A-3)を調製した。

A-4: ポリブタジエンゴム("ジエン"MF35A旭化成(株)製)20部をスチレン80部に溶解した後、塊状重合してグラフト共重合体(A-4)を調製した。

参考例2

次の処方により変性ビニル系共重合体 C-1~C-4 およびビニル系共重合体C-5 を調製した。

C-1: スチレン70部、アクリロニトリル25部、メタクリル酸 5部を懸濁重合して、ビーズ状の変性ビニル系共重合体(C-1)を調製した。

C-2: スチレン60部、アクリロニトリル23部、アクリル酸 2部、メタクリル酸メチル15部を懸濁重合して、ビーズ状の変性ビニル系共重合体(C-2)を調製した。

C-3: スチレン53部、 α -メチルスチレン15部、アクリロニトリル25部、メタクリル酸 7部を懸濁重合して、ビーズ状の変性ビニル系共重合体(C-3)を調製した。

C-4: スチレン95部、メタクリル酸 5部を懸濁重合して、ビーズ状の変性ビニル系共重合体(C-4)を調製した。

C-5: スチレン72部、アクリロニトリル28部を懸濁重合してビーズ状のビニル系共重合体(C-5)を調製した。

— 15 —

実施例1~5

参考例1で製造した A-1~A-3 と参考例2で製造した C-1~C-3 およびポリアミド樹脂としてCH 1017(東レ(株)製ナイロン6)をそれぞれ表1の配合割合でヘンシェルミキサーで混合し、次に40mmφ押出機により、押出温度 250℃で押出し、それぞれペレット化した後、各ペレットについて成形温度 250℃、金型温度60℃の条件で射出成形に供し、各試験片を作製し、それについて物性の評価を行なった。これらの結果を表-1に示す。

比較例1~5

参考例1で製造した A-1~A-4 と参考例2で製造した C-1~C-5 およびポリアミド樹脂としてCH 1017(東レ(株)製ナイロン6)をそれぞれ表1の配合割合でヘンシェルミキサーで混合し、次に40mmφ押出機により押出温度 250℃で押出してそれぞれペレット化した後、それぞれペレット化した後、各ペレットについて成形温度 250℃、金型温度60℃の条件で射出成形に供し、各試験片を作製し、それについて物性の評価を行なった。これら

— 16 —

の結果を表-1に併せて示す。

— 17 —

—431—

— 18 —

表-2

No.		配合割合			樹脂組成物 中の α 、 β -不飽和カル ボン酸の 量	樹脂組成物の物性			
		ABS 樹脂	ポリアミ ド樹脂 (CH1017)	変性ビニ ル系樹脂		1/2"アイゾット 衝撃強度 (23℃)	熔融粘度 (250℃)	耐薬品性	
								メタノール	ガソリン
		部数	部数	部数	部数	kg cm/cmノッチ	poise	目視	目視
実施例	6	A-1=20	30	C-1=50	2.5	25	3600	変化なし	変化なし
	7	A-2=25	60	C-1=15	0.75	24	2400	変化なし	変化なし
	8	A-2=30	60	C-2=10	0.2	27	2300	変化なし	変化なし
	9	A-3=50	35	C-2=15	0.3	35	2800	変化なし	変化なし
	10	A-3=60	20	C-3=20	1.4	43	3000	変化なし	変化なし
比較例	6	A-1=40	—	C-1=60	3.0	22	17600	白化	白化
	7	—	60	C-4=40	2.0	1	2900	変化なし	変化なし
	8	A-2=30	60	C-4=10	0.5	9	7600	変化なし	変化なし
	9	A-3=40	45	C-5=15	—	3	1800	変化なし	変化なし
	10	A-4=50	30	C-2=20	0.4	6	2700	変化なし	変化なし

本発明の範囲からはずしたものおよび本発明の目的を達成しないものに下線を記した。

— 21 —

実施例および比較例より次のことが明らかである。

即ち、本発明により、得られたものは、いずれも耐衝撃性、成形加工性および耐薬品性に優れている。それに対して α 、 β -不飽和カルボン酸を含有しないビニル系共重合体(C-5)では耐衝撃性が劣り、シアン化ビニルを含有しない変性ビニル系共重合体(C-3)では、耐衝撃性は不十分であり、熔融粘度が高く、成形加工性に劣る。

<発明の効果>

以上、説明したように本発明の樹脂組成物はABS樹脂の耐衝撃性、成形加工性とポリアミド樹脂の耐薬品性をあわせもつ樹脂組成物であり、この効果はABS樹脂(A)、ポリアミド樹脂(B)および変性ビニル系共重合体(C)で配合することにより、はじめて発揮されるものである。

特許出願人・東レ株式会社